

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



PCT/JP00/01469  
09/674978  
10.04.00

日本特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/01469

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 3月10日

REC'D 26 MAY 2000

WIPO

PCT

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第063074号

出願人  
Applicant (s):

住友特殊金属株式会社

EKU

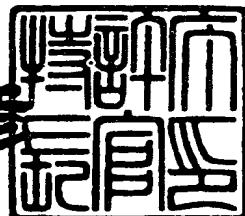
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3034895

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 30P99003  
 【提出日】 平成11年 3月10日  
 【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿  
 【国際特許分類】 H01L 35/14  
 C10B 33/06

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金  
 属株式会社 山崎製作所内  
 【氏名】 貞富 信裕

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金  
 属株式会社 山崎製作所内  
 【氏名】 山下 治

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金  
 属株式会社 山崎製作所内  
 【氏名】 西郷 恒和

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金  
 属株式会社 山崎製作所内  
 【氏名】 能見 正夫

## 【特許出願人】

---

【識別番号】 000183417  
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号  
 【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社  
 【代表者】 岡本 雄二

## 【代理人】

【識別番号】 100073900

【住所又は居所】 東京都中央区銀座3丁目3番12号 銀座ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 押田 良久

【電話番号】 03-3561-0274

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055918

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710264

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱電変換材料とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Siに、P型半導体又はN型半導体となすための添加元素を、単独又は複合にて0.001原子%～20原子%含有し、Siが主体となるSiリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織を有する熱電変換材料。

【請求項2】 請求項1において、P型半導体となすための添加元素(添加元素 $\alpha$ という)とN型半導体となすための添加元素(添加元素 $\beta$ という)を、各群より少なくとも1種ずつ総量で0.002原子%～20原子%含有し、添加元素 $\alpha$ または $\beta$ の総量が相対する添加元素 $\beta$ または $\alpha$ のそれを超えてP型半導体又はN型半導体となすために必要量だけ含有した熱電変換材料。

【請求項3】 請求項1または請求項2において、P型半導体となすための添加元素(添加元素 $\alpha$ )は、添加元素A(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)、遷移金属元素 $M_1$ ( $M_1$ ;Y,Mo,Zr)の各群から選択する1種又は2種以上であり、N型半導体となすための添加元素(添加元素 $\beta$ )は、添加元素B(N,P,As,Sb,Bi,O,S,Se,Te)、遷移金属元素 $M_2$ ( $M_2$ ;Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Nb,Ru,Rh,Pd,Ag,Hf,Ta,W,Re,Os,Ir,Pt,Au、但しFeは10原子%以下)、希土類元素RE(RE;La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Yb,Lu)の各群から選択する1種又は2種以上である熱電変換材料。

【請求項4】 請求項1において、3-5族化合物半導体あるいは2-6族化合物半導体を1～10原子%、さらに添加元素A(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)または添加元素B(N,P,As,Sb,Bi,O,S,Se,Te)の少なくとも1種を1～10原子%含有した熱電変換材料。

【請求項5】 請求項1において、Ge,C,Snの少なくとも1種を0.1～5原子%と、添加元素A(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)または添加元素B(N,P,As,Sb,Bi,O,S,Se,Te)の各添加元素群から単独又は複合して含有した熱電変換材料。

【請求項6】 Siに、P型又はN型半導体となすための添加元素を単独又は複合にて0.001原子%～20原子%含有するように溶解し、溶融物を急冷して、Siが主体となるSiリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織を得る熱

電変換材料の製造方法。

【請求項7】 請求項6において、溶解法がアーク溶解又は高周波溶解である熱電変換材料の製造方法。

【請求項8】 請求項6において、溶解と冷却方法がCZ法、FZ法、ZL法のいずれかである熱電変換材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、Siに種々の添加元素を20原子%以下含有させた新規な熱電変換材料に関し、Siリッチ相の粒界に添加元素のリッチ相を分散させた組織となすことにより、ゼーベック係数が極めて大きくかつ熱伝導率が小さくなり、熱電変換効率を著しく高めることが可能で、資源的に豊富なSiが主体で環境汚染が極めて少ないことを特徴とする多結晶Si系熱電変換材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱電変換素子は、最近の産業界において要求の高い熱エネルギーの有効利用の観点から実用化が期待されているデバイスであり、例えば、廃熱を利用して電気エネルギーに変換するシステムや、屋外で簡単に電気を得るための小型携帯用発電装置、ガス機器の炎センサー等、非常に広範囲の用途が検討されている。

【0003】

この熱エネルギーから電気エネルギーへの変換効率は、性能指数ZTの関数であり、ZTが高いほど高くなる。この性能指数ZTは(1)式のように表されている。

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa \quad (1) \text{式}$$

ここで、 $\alpha$ は熱電材料のゼーベック係数、 $\sigma$ は電気伝導率、 $\kappa$ は熱伝導率、そしてTは熱電素子の高温側( $T_H$ )と低温側( $T_L$ )の平均値で表した絶対温度である。

【0004】

今までに知られている熱電変換材料である $\text{FeSi}_2$ 、 $\text{SiGe}$ 等のケイ化物は資源的に豊富であるが、前者は性能指数(ZT)が0.2以下でその変換効率が低くかつ使用温度範囲が非常に狭く、後者は資源的に乏しいGeの含有量が20~30at%程度でな

ければ熱伝導の低下は見られず、またSiとGeは全律固溶の液相線と固相線の幅広い状態をもち、溶解やZL法(Zone-Leveling)では組成を均一に作製するのが困難で工業化し難い等の理由から汎用されるには至っていない。

## 【0005】

現在、最も高い性能指数を示すスクッテルダイト型結晶構造を有するIrSb<sub>3</sub>を初め、BiTe、PbTe等のカルコゲン系化合物は高効率の熱電変換能力を有することが知られているが、地球環境保全の観点からみれば、これらの重金属系元素の使用は今後規制されていくことが予想される。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

一方、Siは高いゼーベック係数を有する反面、熱伝導率が非常に高いために、高効率の熱電材料には適していないと考えられ、その熱電特性の研究はキャリヤー濃度 $10^{18}$ (M/m<sup>3</sup>)以下のSiに限られていた。

## 【0007】

ところが、発明者らは、Si単体に各種元素を添加すること、例えば、Siに微量の3族あるいは5族元素と少量のGeを複合添加することにより、熱伝導率を下げることが可能で、従来から知られるSi-Ge系、Fe-Si系に比べ、ゼーベック係数が同等以上、あるいは所定のキャリヤー濃度で極めて高くなることを知見し、Si単体が有する本質的な長所を損ねることなく、熱電変換材料として大きな性能指数を示し高性能化できることを知見した。

## 【0008】

また、発明者らは、Siに種々元素を添加してP型半導体とN型半導体を作製し、その添加量と熱電特性の関係を調査検討した結果、添加量つまりキャリヤー濃度が $10^{18}$ (M/m<sup>3</sup>)まではキャリヤーの増加と共にゼーベック係数は低下するが、 $10^{18}$ ～ $10^{19}$ (M/m<sup>3</sup>)にかけて極大値を持つことを知見した。

## 【0009】

この発明は、発明者らが知見したこの新規なSi系熱電変換材料が有する高いゼーベック係数を有し、電気伝導度を損なうことなく、熱伝導率をさらに低下させて高性能化、あるいはさらにゼーベック係数を向上させることを目的としている

【0010】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、種々の添加元素を添加したSi系熱電変換材料において、高いゼーベック係数が得られる機構について鋭意調査したところ、この新規なSi系材料は、Siが主体となるSiリッチ相の粒界に当該添加元素のリッチ相が形成された組織を有することを知見した。

【0011】

さらに発明者らは、結晶組織の検討を加えたところ、ゼーベック係数が高くなるのは、結晶粒界に添加元素を凝集させ、そこでキャリヤーの伝導が大きくなるため、結晶粒内のSiリッチ相で高いゼーベック係数が得られることを知見した。

【0012】

そこで発明者らは、ゼーベック係数を高く保ち、熱伝導率を低下させる方法として、成分系以外に結晶組織の制御を検討したところ、Siリッチ相と添加元素リッチ相を溶解、凝固時の冷却速度を制御することにより、これらの相が材料内に所要配置で分散した構造を持ち、高い性能指数を有する材料が得られることを知見した。

【0013】

すなわち、この発明は、Siに、P型半導体となすための添加元素(添加元素 $\alpha$ という)又はN型半導体となすための添加元素(添加元素 $\beta$ という)を単独又は複合にて0.001原子%~20原子%含有するように溶解し、溶融物を急冷して、Siが主体となるSiリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織を有する熱電変換材料を得ることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】

この発明による熱電変換材料の特徴である、Siが主体となるSiリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織について説明すると、高純度Si(10N)へのGe(4N)の添加量を種々変えてアーク溶解により $Si_{1-x}Ge_x$ 溶湯(at%)を作製し、その溶解後の冷却速度を50K/sec~200K/secと急冷して試料用基板を作製し、

結晶組織をEPMAで観察したところ、 $x=0.03$ の場合、図1Aに示すごとく、写真の黒いところは添加元素を含むがほとんどがSiであり、Siが主体となるSiリッチ相であって、写真の白いところが添加元素Geのリッチ相であり、Siリッチ相の粒界にGeのリッチ相が分散あるいは多く形成された組織であることが分かる。

## 【0015】

また、上記 $Si_{1-x}Ge_x$ 溶湯にはPを微量ドープしていたが、このPのみを観察したところ、EPMA写真を図1Bに示すごとく、白いところがドープしたPの存在箇所を示し、上述した図1AのGeリッチ相が形成されたSiリッチ相の粒界と同位置にPが偏析した組織であることが分かる。

## 【0016】

要するに、この発明による熱電変換材料の組織は、図2の模式図に示すごとく、Siのみ、または添加元素を含むがほとんどがSiであり、Siが主体となるSiリッチ相と、このSiリッチ相の粒界に添加元素が偏析した添加元素リッチ相とが形成された組織である。なお、Siリッチ相のサイズは冷却速度で異なるが、10~200  $\mu m$ 程度である。

## 【0017】

また、Geに変えてPやBの添加元素の結晶粒界への析出とn型とp型Siのキャリヤー濃度との関係を調査したところ、添加量とキャリヤー濃度との相関は一致して増加することを確認し、Siリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織によって、結晶粒界に添加元素を凝集させ、そこでキャリヤーの伝導を大きくし、結晶粒内のSiリッチ相で高いゼーベック係数が得られることを確認した。

## 【0018】

さらに、このSi系熱電変換材料の熱伝導率は、キャリヤー濃度を増加させるに従って小さくなることを確認した。これは結晶中の添加元素による不純物の局在フォノンの散乱により  $\kappa_{ph}$  が低下したためであると考えられる。

## 【0019】

Si系熱電変換材料の特徴であるSiリッチ相の粒界にGeなどの添加元素のリッチ相が分散、形成された組織は、溶製後の冷却速度の制御によって得られ、急冷に

より結晶粒径は比較的小さく抑えられ、結晶粒界に適度なSi以外の添加元素の偏析が起り、これによって高い電気伝導率にもかかわらず、高いゼーベック係数が得られるものと考えられる。

## 【0020】

この発明によるSi系熱電変換材料は、Si系溶解材を冷却して上述の組織を得るが、溶解方法としては、アーク溶解法、高周波溶解法が量産に最適で好ましい。また、Si系溶解材の冷却速度は、後述する添加元素の種類や組合せ、添加量など、さらには採用する冷却方法並びに得られる鋳塊、薄板、基板、リボンなどの形態によって、適宜選定される。

## 【0021】

この発明において、冷却方法としては、鋳塊のまま冷却する方法、あるいは引き上げながら冷却する方法、例えば、公知の単結晶シリコンを得るためのCZ法、FZ法を利用して、多結晶シリコンが得られる条件で引上げ、冷却する方法が採用できる。CZ法、FZ法は引き上げた鋳塊棒より所要厚みの基板を多数製造できるため、熱電変換素子用のSi系基板の製造法として最適である。また、前述のZL法にて製造することも可能である。

## 【0022】

さらに、Si系溶解材を浅いプレートに流し込み冷却してより薄板を作製する方法や、公知のメルトクエンチ法などのロール冷却法を利用して、所要厚みの薄板が得られるよう冷却速度を制御するなど、いずれの方法であっても採用できる。

## 【0023】

例えば、Si系溶解材を浅いプレートに流し込み冷却したり、プレートを水冷したり冷やし金を当てたりするなどの方法の場合、例えば、50K/sec以上の冷却速度で冷却させることが適当で、これにより結晶粒径は数100μm以下に抑えられ、高いゼーベック係数が得られる。好ましい冷却速度は、50K/sec～500K/secであり、平均結晶粒径を30μm～200μmにすることが可能である。

## 【0024】

この発明による熱電変換材料は、ダイヤモンド型結晶構造を有する多結晶Si半導体中に各種不純物を添加してキャリヤー濃度を調整することにより、Si単体が

有する本来的な長所を損ねることなく、電気抵抗を下げてゼーベック係数を向上させて、性能指数を飛躍的に高めたP型半導体とN型半導体の高効率のSi系熱電変換材料である。

## 【0025】

ここで、熱電変換材料の用途を考慮すると、熱源、使用箇所や形態、扱う電流、電圧の大小などの用途に応じて異なる条件によって、ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率などの特性のいずれかに重きを置く必要が生じるが、この発明の熱電変換材料は、選択元素の添加量によりキャリヤー濃度を選定できる。

## 【0026】

例えば、前述の添加元素 $\alpha$ の元素を単独又は複合して0.001原子%～0.5原子%含有して、キャリヤー濃度が $10^{17} \sim 10^{20}$ (M/m<sup>3</sup>)であるP型半導体が得られ、また、添加元素 $\alpha$ を0.5原子%～5.0原子%含有して、キャリヤー濃度が $10^{19} \sim 10^{21}$ (M/m<sup>3</sup>)であるP型半導体が得られる。

## 【0027】

同様に、前述の添加元素 $\beta$ の元素を単独又は複合して0.001原子%～0.5原子%含有して、キャリヤー濃度が $10^{17} \sim 10^{20}$ (M/m<sup>3</sup>)であるN型半導体が得られ、また、添加元素 $\beta$ を0.5原子%～10原子%含有して、キャリヤー濃度が $10^{19} \sim 10^{21}$ (M/m<sup>3</sup>)であるN型半導体が得られる。

## 【0028】

前述の添加元素 $\alpha$ あるいは添加元素 $\beta$ の元素を含有させて、キャリヤー濃度が $10^{19} \sim 10^{21}$ (M/m<sup>3</sup>)となるように0.5～5.0原子%添加したとき、高効率な熱電変換素子が得られ、優れた熱電変換効率を有するが、その熱伝導率が室温で50～150W/m・K程度であり、熱伝導率を低下させることができれば、さらに性能指数ZTを向上させることが期待できる。

## 【0029】

一般に、固体の熱伝導率はフォノンによる伝導とキャリヤーによる伝導との和で与えられる。Si系半導体の熱電変換材料の場合、キャリヤー濃度が小さいため、フォノンによる伝導が支配的となる。よって、熱伝導率を下げるためにはフォノンの吸収または散乱を大きくしてやる必要がある。フォノンの吸収または散乱

を大きくするためには、結晶粒径や結晶構造の規則性を乱してやることが効果的である。

## 【0030】

そこで、Siへの添加元素について種々検討した結果、Siに、3族元素と5族元素の各々を少なくとも1種ずつ添加して、キャリヤー濃度を $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ に制御することにより、Si中のキャリヤー濃度を変えずに結晶構造を乱してやることが可能で、熱伝導率を30~90%低下させ、室温で $150\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以下にすることができる、高効率な熱電変換材料が得られることを知見した。

## 【0031】

また、上記構成の熱電変換材料において、3族元素を5族元素より0.3~5原子%多く含有させるとP型半導体が得られ、5族元素を3族元素より0.3~5原子%多く含有させるとN型半導体が得られる。

## 【0032】

さらに、3族元素と5族元素以外で熱伝導率の低下が達成できるか検討したところ、Siに、3~5族化合物半導体あるいは2~6族化合物半導体を添加して、さらに3族元素または5族元素の少なくとも1種を添加し、キャリヤー濃度を $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ に制御することにより、Si中のキャリヤー濃度を変えずに結晶構造を乱してやることが可能で、熱伝導率が室温で $150\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以下にでき、高効率な熱電変換材料が得られる。

## 【0033】

また、Siへの他の添加元素について種々検討した結果、SiにGe,C,Snの4族元素を0.1~5原子%含有し、Siの元素の一部を原子量の異なる4族元素に置換させてやることにより、結晶中のフォノンの散乱が大きくなり、半導体の熱伝導率を20~90%低下させ、室温で $150\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以下にすることが可能であること、さらに3族元素を0.1~5.0原子%含有させてP型半導体となした熱電変換材料、さらに5族元素を0.1~10原子%含有させてN型半導体となした熱電変換材料が得られる。

## 【0034】

この発明の熱電変換材料において、以上の3族元素や5族元素以外の元素で、同様にSiに添加可能であるかを調査したところ、P型、N型半導体になるものであれ

ば、特に制限されるものはないが、あまりイオン半径の異なる元素を添加すると、ほとんどが粒界相に析出してしまうので、イオン半径はSiのそれに比較的近い元素が好ましく、P型半導体となすための添加元素 $\alpha$ として、また、N型半導体となすための添加元素 $\beta$ として、以下のグループの元素の単独又は複合添加が特に有効であることを確認した。

## 【0035】

添加元素 $\alpha$ としては、添加元素A(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)、遷移金属元素M<sub>1</sub>(M<sub>1</sub>;Y,Mo,Zr)の各群であり、添加元素 $\beta$ としては、添加元素B(N,P,As,Sb,Bi,O,S,Se,Te)、遷移金属元素M<sub>2</sub>(M<sub>2</sub>;Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Nb,Ru,Rh,Pd,Ag,Hf,Ta,W,Re,O<sub>2</sub>,Ir,Pt,Au、但しFeは10原子%以下)、希土類元素RE(RE;La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Yb,Lu)の各群がある。

## 【0036】

またさらに、P型半導体となすための添加元素 $\alpha$ とN型半導体となすための添加元素 $\beta$ を、各群より少なくとも1種ずつ総量で0.002原子%~20原子%含有し、例えば、P型半導体を得るには、添加元素 $\alpha$ の総量が添加元素 $\beta$ のそれを超えてP型半導体となるのに必要量だけ含有すれば、各群の組合せは任意に選定できる。

## 【0037】

## 【実施例】

## 実施例1

P型およびN型のSi熱電変換半導体を作製するために、高純度Si(10N)と添加元素を表1に示すように配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。アーク溶解での溶解温度は約1900Kであり、溶解材は水冷された銅製の台盤により50~100K/secの冷却速度で冷却された。得られた材料の平均結晶粒径は約50~100 $\mu$ mであった。

## 【0038】

得られたボタン状のインゴットを、5×5×15mm、10×10×2mm、外径10×2mmの形状に切断加工し、それぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリヤー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数( $Z = S^2 T / \rho \kappa$ )を表2に示す。

## 【0039】

ゼーベック係数は、昇温しながら高温部と低温部の温度差を約6Kになるように設定し、試料の熱起電力をデジタルマルチメーターで測定した後、温度差で割った値として求めた。また、ホール係数の測定は、交流法により行い、キャリヤー濃度と同時に四端子法により電気抵抗を測定した。熱伝導率は、レーザーフラッシュ法により測定を行った。

## 【0040】

## 実施例2

P型およびN型のSi熱電半導体を作製するために、高純度Si(10N)と添加元素を表3に示すように配合した後、黒鉛るつぼに挿入し、真空中( $10^{-4}$ Torr)の高周波溶解炉にて溶解した。溶解温度は約1900Kで、鑄込み温度は約1800Kで厚さ10mmの鋳型に鑄込んだ。溶解材の冷却速度は10~50K/secであり、材料の平均結晶粒径は約100~500μmであった。

## 【0041】

得られたインゴットを5×5×15mm、10×10×2mm、外径10×2mmの形状に切断加工し、実施例1と同方法でそれぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリヤー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を測定した。1100Kにおける測定値と、性能指數( $ZT=S^2T/\rho\kappa$ )を表4に示す。

## 【0042】

## 実施例3

P型およびN型のSi熱電半導体を作製するために、高純度Si(10N)と添加元素を表5に示すように配合した後、黒鉛るつぼに挿入し、真空中( $10^{-4}$ Torr)の高周波溶解炉にて溶解し、約1800Kで均質に溶解したことを確認した。

## 【0043】

その後、上記黒鉛るつぼの上部を1700Kに下げてSiの種結晶を溶湯上部に接触させ、溶湯をゆっくりと引き上げた。るつぼの内径は100mmで、引き上げ速度は0.3~1mm/secで行い、引き上げ結晶を多結晶化するために5秒に1回の間隔で径に振動を与えた。得られた材料の平均結晶粒径は約1~10mmであった。

## 【0044】

得られた試料を $5\times 5\times 15\text{mm}$ 、 $10\times 10\times 2\text{mm}$ 、外径 $10\times 2\text{mm}$ の形状に切断加工し、実施例1と同方法でそれぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリヤー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数( $ZT=S^2T/\rho\kappa$ )を表6に示す。

【0045】

【表1】

No.	添加元素	添加量 (at%)	添加元素	添加量 (at%)	溶解温度 (K)	冷却速度 (K/sec)	結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )
1	B	0.3			1900	50	100
2	Al	1			1900	50	100
3	Ge	3	B	0.3	1900	50	100
4	Ge	3	B	0.3	1900	100	50
5	Ge	3	Ga	1	1900	50	100
6	P	1			1900	50	100
7	As	1			1900	50	100
8	Ge	3	P	1	1900	50	100
9	Ge	3	P	1	1900	100	50
10	Ge	3	Sb	3	1900	50	100

【0046】

【表2】

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 ×10 <sup>-5</sup> (Ω·m)	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
1	0.267	1.15	37	0.18
2	0.231	1.24	45	0.11
3	0.272	1.18	12	0.57
4	0.286	1.25	9	0.80
5	0.291	1.37	10	0.68
6	-0.301	1.24	42	0.19
7	-0.318	1.31	48	0.18
8	-0.305	1.28	12	0.67
9	-0.314	1.33	9	0.91
10	-0.332	1.42	10	0.85

【0047】

【表3】

No.	添加元素	添加量 (at%)	添加元素	添加量 (at%)	溶解温度 (K)	冷却速度 (K/sec)	結晶粒径 (μm)
11	B	0.3			1900	30	250
12	Al	1			1900	30	250
13	Ge	3	B	0.3	1900	50	100
14	Ge	3	B	0.3	1900	30	250
15	Ge	3	B	0.3	1900	10	500
16	Ge	3	Ga	1	1900	30	250
17	P	1			1900	30	250
18	As	1			1900	30	250
19	Ge	3	P	1	1900	50	100
20	Ge	3	P	1	1900	30	250
21	Ge	3	P	1	1900	10	500
22	Ge	3	Sb	3	1900	30	250

【0048】

【表4】

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 ×10 <sup>-5</sup> (Ω·m)	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
11	0.272	1.08	42	0.18
12	0.234	1.18	48	0.11
13	0.278	1.16	14	0.52
14	0.280	1.12	13	0.59
15	0.282	1.09	12	0.67
16	0.294	1.33	12	0.60
17	-0.309	1.20	48	0.18
18	-0.321	1.29	52	0.17
19	-0.306	1.25	14	0.59
20	-0.309	1.21	13	0.67
21	-0.312	1.19	12	0.75
22	-0.337	1.40	12	0.74

【0049】

【表5】

No.	添加元素	添加量 (at%)	添加元素	添加量 (at%)	引上温度 (K)	引上速度 (mm/sec)	結晶粒径 (mm)
31	B	0.3			1900	0.3	3
32	Al	1			1900	0.3	3
33	Ge	3	B	0.3	1900	1	1
34	Ge	3	B	0.3	1900	0.3	3
35	Ge	3	B	0.3	1900	0.1	9
36	Ge	3	Ga	1	1900	0.3	3
37	P	1			1900	0.3	3
38	As	1			1900	0.3	3
39	Ge	3	P	1	1900	1	1
40	Ge	3	P	1	1900	0.3	3
41	Ge	3	P	1	1900	0.1	9
42	Ge	3	Sb	3	1900	0.3	3

【0050】

【表6】

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 ×10 <sup>-5</sup> (Ω・m)	熱伝導率 (W/m・K)	性能指数 (ZT)
31	0.275	1.05	45	0.18
32	0.237	1.14	51	0.11
33	0.280	1.19	17	0.43
34	0.283	1.13	15	0.52
35	0.285	1.10	14	0.58
36	0.298	1.30	14	0.54
37	-0.311	1.17	51	0.18
38	-0.324	1.26	54	0.17
39	-0.309	1.22	16	0.54
40	-0.311	1.20	14	0.63
41	-0.315	1.18	13	0.71
42	-0.339	1.38	13	0.70

【0051】

## 【発明の効果】

この発明による熱電変換材料は、主体のSiが地球環境、地球資源さらに安全性の点からも優れており、しかも比重が小さく軽いために自動車用の熱電変換素子として非常に好都合であり、またバルク状のSiは耐食性に優れているために、表面処理等が不要であるという利点がある。

【0052】

この発明による熱電変換材料は、Siを主体に用いることから、高価なGeを多量

に含んだSi-Ge系材料よりも安価であり、Fe-Si系よりも高い性能指数が得られる。さらに、この発明に用いるSiは、半導体デバイス用に比べてはるかに純度が低いために原料は比較的安価に入手でき、生産性が良く、品質が安定した安価な熱電変換材料が得られる。

【0053】

この発明による熱電変換材料は、キャリヤー濃度の大きいところでゼーベック係数が大きく、電気抵抗も小さいSiの特徴を活かし、且つ熱伝導率の大きい欠点を大幅に低下させて、性能指数の大きな材料を得るのに有効な方法である。また、添加元素の種類や量によりその物性値を制御できる利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

この発明による熱電変換材料の結晶組織をEPMAで観察した写真であり、Aは添加元素Geの偏折、Bは添加元素Pの偏折を示す。

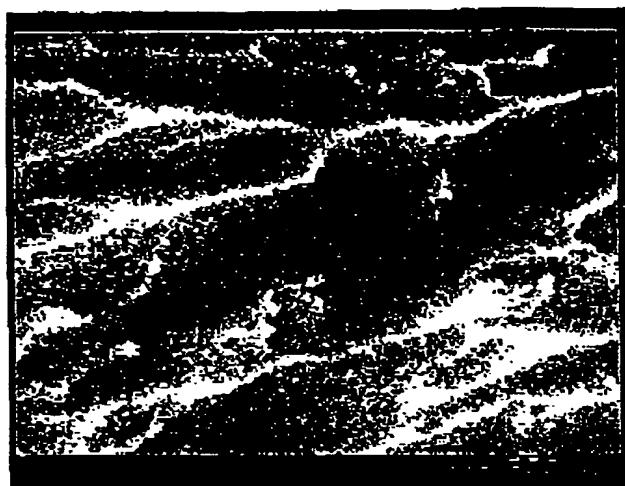
【図2】

この発明による熱電変換材料の結晶組織を示す模式説明図である。

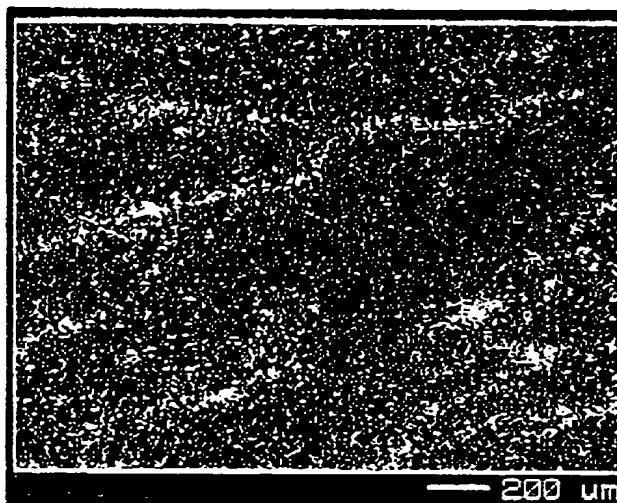
【書類名】 図面

【図1】

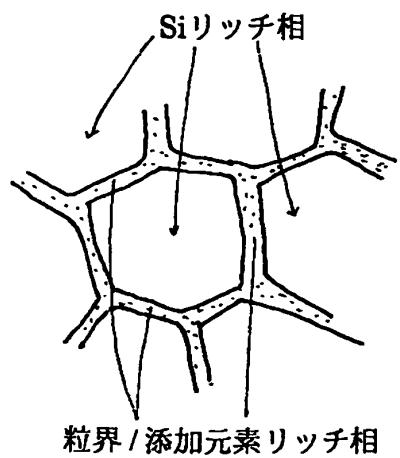
A



B



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Siに種々の添加元素を20原子%以下含有させた新規なSi系熱電変換材料が有する高いゼーベック係数を有し、電気伝導度を損なうことなく、熱伝導率をさらに低下させて高性能化、あるいはさらにゼーベック係数を向上させる。

【解決手段】 Siリッチ相の粒界に添加元素のリッチ相を分散させた組織とすることにより、ゼーベック係数が極めて大きくかつ熱伝導率が小さくなり、熱電変換効率を著しく高めることが可能で、資源的に豊富なSiが主体で環境汚染が極めて少ない多結晶Si系熱電変換材料を得る。

【選択図】 図2

出願人履歴情報

識別番号 [000183417]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

氏 名 住友特殊金属株式会社